

51

Int. Cl. 2:

C 09 F 9/00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Behördeneigentum

DT 25 36 393 B 1

11

# Auslegeschrift 25 36 393

21

Aktenzeichen: P 25 36 393.3-43

22

Anmeldetag: 14. 8. 75

43

Offenlegungstag: —

44

Bekanntmachungstag: 23. 9. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Trockenmittel und seine Verwendung

71

Anmelder: Matsumoto Seiyaku Kogyo K.K., Ichikawa, Chiba; Dainippon Toryo K.K., Osaka (Japan)

74

Vertreter: Jung, E., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Schirdewahn, J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Schmitt-Nilson, G., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder: Yamaki, Masuya; Emi, Shin; Yokohama, Kanagawa; Tomizawa, Kazuo, Fuchu, Tokio; Sugiyama, Iwakichi, Narashino, Chiba; Takaoka, Yukihiisa, Inashiki, Ibaraki; Endo, Kiyoshi, Inba, Chiba; Shimizu, Hiroshi, Tokio (Japan)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

CH 3 57 131

Deutsche Farben-Zeitschrift, Nr. 6, 166, S. 236-241

Paint Manufacture, Okt. 1959, S. 318-322

DT 25 36 393 B 1

## Patentansprüche:

1. Trockenmittel mit einem Gehalt an einem Komplex aus einer Zirkonium-alkoxy-Verbindung und einem Kobalt-carboxylat als aktive Trockensubstanz, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Komplex erhältlich ist durch Umsetzen einer Zirkonium-alkoxy-Verbindung mit einem Kobalt-carboxylat in einem Molverhältnis von Zirkonium:Kobalt von 1:2 in einem mit dem Komplex verträglichen inerten Lösungsmittel, wobei die Zirkonium-alkoxy-Verbindung die allgemeine Formel aufweist



in der R einen Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, L einen chelatbildenden Liganden eines  $\beta$ -Diketons, eines Hydroxyesters oder eines Ketoesters bedeutet, m eine Zahl von 1 bis 4 ist und n den Wert 0 oder 1 bis 3 hat, unter der Bedingung, daß die Summe von  $m+n=4$  ist, und wobei das Kobalt-carboxylat ein Kobaltsalz einer Carbonsäure mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

2. Trockenmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirkonium-alkoxy-Verbindung ein Zirkonium-tetra-alkoxid ist.

3. Trockenmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirkonium-alkoxy-Verbindung Di-n-butoxy-zirkonium-bis-(acetyl-acetonato) ist.

4. Trockenmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirkonium-alkoxy-Verbindung Dibutoxy-bis-(methyl-aceto-acetato)-zirkonium ist.

5. Verwendung der Trockenmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 in filmbildenden Materialien.

6. Verwendung der Trockenmittel in filmbildenden Materialien nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Trockenmittel in einer Menge von 0,001 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des filmbildenden Materials, vorliegen.

7. Verwendung der Trockenmittel in filmbildenden Materialien nach den Ansprüchen 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende Material in einem üblicherweise verwendeten organischen Lösungsmittel gelöst oder dispergiert vorliegt.

8. Verwendung der Trockenmittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7 in einem wäßrigen Harz, das Doppelbindungen aufweist, als filmbildendes Material.

Die Erfindung betrifft ein Trockenmittel zur Förderung der Trocknung und Härtung von filmbildenden Materialien und seine Verwendung in filmbildenden Materialien.

Bei der Trocknung und Härtung von filmbildenden Materialien, aus denen ein Film durch Trocknen mittels Oxidieren oder mittels Erwärmen gebildet werden kann, ist bisher ein Katalysator verwendet worden, der zu einem größeren Teil aus einer Bleiseife und zu einem kleineren Teil aus mindestens einer Kobalt-, Mangan-, Zink-, Calcium- und/oder Zirkoniumseife besteht. Unter

diesen Trockenmitteln zeichnet sich die Bleiseife besonders sowohl hinsichtlich ihrer Innentrocknungseigenschaft und ihrer Oberflächentrocknungseigenschaft aus. Diese Verbindung wird jedoch als gefährliches Material angesehen, und somit ist ihr Anwendungsbereich stark begrenzt. Außerdem ist die Verwendung von Blei und seinen Verbindungen als Zusätze zu Anstrichmitteln und Lacken geregelt.

Aus diesem Grunde ist die Entwicklung bleifreier Trockner erforderlich, die die gleiche Wirkung wie die bleihaltigen Trockenmittel oder die Bleitrockner besitzen. Z. B. ist in der US-PS 27 39 905 die Verwendung von Zirkonylseife und in der US-PS 27 39 902 die Verwendung von Zirkonylseife in Verbindung mit Kobalt- oder Manganseife vorgeschlagen worden. Auch hat man die Verwendung von Phenanthrolinen in Verbindung mit Manganseife gemäß den US-PS 25 26 718 und 25 65 897 angeregt. Außerdem ist in der Zeitschrift »Paint Technology« 35 (8), Seiten 18 und 19, ein Trockenmittel beschrieben, bei dem Zirkonium und Kobalt über ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind. Weiterhin ist in der japanischen Zeitschrift »Toso Gijutsu (Painting Technique)« 1972, Seiten 86 bis 87, ein Zirkonium-Trockenmittel beschrieben. Alle diese Trockenmittel enthalten eine Zirkoniumseife, von der berichtet wird, daß sie eine gegenüber der alleinigen Verwendung von Kobaltseife überlegene katalytische Wirkung besäße. Wenn jedoch diese Trockenmittel gründlich geprüft werden, hat man gefunden, daß die Oberflächentrocknungseigenschaften und die Innentrocknungseigenschaften nicht so gut wie bei den Blei enthaltenden Trockenmitteln sind.

Nach einem älteren Vorschlag ist gefunden worden, daß ein Typ einer stabilisierten Koordinationsverbindung, die durch Koordinieren einer Metallseife, wie einer Kobalt- oder Manganseife, mit einem Titansäureester, wie Titan-tetraisopropoxid oder Titan-tetra-n-butoxid, gebildet wird, ein ausgezeichnetes Trocknungsvermögen bei einer Polymerisation durch Oxidieren oder Erwärmen von zu trocknenden filmbildenden Materialien zeigen (vgl. JA-PS 6 04 964). Die Titansäureester sind jedoch gewöhnlich sehr reaktionsfähig und reagieren daher mit Wasser oder funktionellen Gruppen, die in dem filmbildenden Material vorhanden sind, wie Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Epoxygruppen oder Acetatgruppen, wodurch in kurzer Zeit eine Gelbildung auftritt, wodurch diese Verbindung häufig praktisch nutzlos wird und ihren wirtschaftlichen Wert verliert.

Als Ergebnis von Bemühungen zur Entwicklung eines ausgezeichneten trocknenden Härtungsmittels für einen Film, das frei von Blei ist, ist nunmehr ein Komplex gefunden worden, der aus einer Alkoxyreste enthaltenden Zirkoniumverbindung, die im folgenden als Zirkonium-alkoxy-Verbindung bezeichnet wird, und einem Kobaltcarboxylat gebildet ist, als Trockenhilfe für ein durch Polymerisation mittels Oxidieren oder Erwärmen trockenbares filmbildendes Material sehr wertvoll ist. Diese Auffindung ist die Grundlage vorliegender Erfindung.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist somit ein Trockenmittel mit einem Gehalt an einem Komplex aus einer Zirkonium-alkoxy-Verbindung und einem Kobalt-carboxylat als aktive Trockensubstanz, mit dem Kennzeichen, daß dieser Komplex erhältlich ist durch Umsetzen einer Zirkonium-alkoxy-Verbindung mit einem Kobalt-carboxylat in einem Molverhältnis von Zirkonium:Kobalt von 1:2 in einem mit dem Komplex

verträglichen inerten Lösungsmittel, wobei die Zirkonium-alkoxy-Verbindung die allgemeine Formel aufweist



in der R einen Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, L einen chelatbildenden Liganden eines  $\beta$ -Diketons, eines Hydroxyesters oder eines Ketoesters bedeutet,  $m$  eine Zahl von 1 bis 4 ist und  $n$  den Wert 0 oder 1 bis 3 hat, unter der Bedingung, daß die Summe von  $m + n = 4$  ist, und wobei das Kobalt-carboxylat ein Kobaltsalz einer Carbonsäure mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

Es ist bekannt, daß, wenn die Zirkonium-alkoxy-Verbindung einem filmbildenden Material zugesetzt wird, sie mit dem Material unter Bildung einer Vernetzung reagiert, wie das vorstehend bei den Titansäureestern beschrieben worden ist. Wegen der tetravalenten Koordinationszahl 8 von Zirkonium jedoch im Vergleich zur tetravalenten Koordinationszahl 6 von Titan ist die Zirkonium-alkoxy-Verbindung stärker reaktionsfähig. Aus diesem Grunde ist es bis heute nicht möglich gewesen, eine derartige Verbindung zu einem filmbildenden Material mit einem Gehalt an den vorgenannten funktionellen Gruppen zuzugeben, und in der Tat konnte von der Zirkonium-alkoxy-Verbindung selbst nicht erwartet werden, daß sie eine Funktion als Trockenmittel besitzt, wie dies bei einer Metallseife der Fall ist.

Die Zirkonium-alkoxy-Verbindung mit einer höheren Koordinationsfähigkeit als Titan ist jedoch im allgemeinen stärker reaktionsfähig mit Metallseifen, die üblicherweise als Trockenmittel verwendet werden, wie Kobalt-, Zink- und Eisen-naphthenate und -octoate. Wenn z. B. Kobalt-octoat und Zirkonium-tetra-n-butoxid miteinander umgesetzt werden und wenn die Beziehung zwischen dem Molverhältnis und der elektrischen Leitfähigkeit während der Reaktion mittels der Jobs-Methode einer laufenden Änderung geprüft wird, beobachtet man, daß die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit des Reaktionssystems einen deutlichen Knickpunkt bei einem Molverhältnis von Kobalt:Zirkonium von etwa 2:1 aufweist. Dieser Knickpunkt zeigt die Bildung eines Komplexes mit einem Verhältnis von Zirkonium-alkoxy-Verbindung zum Kobalt-carboxylat von 1:2 an.

Wenn andererseits ein Titansäureester-Kobaltseifen-System und ein Zirkoniumseifen-Kobaltseifen- oder -Mangan-System, wie es in den vorgenannten Patenten beschrieben worden ist, unter den gleichen Bedingungen einer Prüfung auf elektrische Leitfähigkeit unterzogen werden, kann ein kläres Anzeichen für eine Komplexbildung festgestellt werden, wie dies der Fall mit einer Zirkonium-alkoxy-Verbindung ist.

Der durch die Umsetzung zwischen einer Zirkonium-alkoxy-Verbindung und dem Kobalt-carboxylat gebildete Komplex ist sehr stabil und erleidet keine Gelbildung oder beträchtliche Veränderungen bei der Viskosität eines filmbildenden Materials infolge der Wirkung von z. B. Zirkonium-tetra-n-butoxid. Der Komplex kann dem filmbildenden Material, das funktionelle Gruppen, wie die Hydroxylgruppe, die Carboxylgruppe, die Epoxygruppe oder die Acetatgruppe, enthält, gefahrlos zugegeben werden, und man kann erwarten, daß der Komplex unter geeigneten Bedingungen als Vernetzungsmittel wirkt, und gleichzeitig, wenn er dem durch Polymerisieren, durch Oxidieren oder Erwärmen zu trocknenden filmbildenden Material zugegeben wird, er einen besseren Trockeneffekt als die übliche Kobaltsei-

fe, das übliche Kobaltseifen-Zirkoniumseifen-System oder Bleiseifen-Kobaltseifen-System zeigt. Der erfindungsgemäße Komplex zeigt eine überlegene Wirkung gegenüber den Verbindungen, die nach dem in der US-PS 27 39 902 beschriebenen Verfahren und anderen Verfahren hergestellt worden sind, einschließlich der Verwendung einer Zirkoniumseife oder seiner Verbindungen, und ist auch hinsichtlich der Nichtklebrigkeit, der Innentrocknungseigenschaft, der Härteentwicklungseigenschaft und der Endhärte dem üblichen Bleiseifen-Kobaltseifen-System überlegen. Der Komplex nach vorliegender Erfindung liefert weiterhin bei dem Film eine ausgezeichnete Feuchtigkeitsbeständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit und Haftfestigkeit.

In der Zeichnung vermittelt Fig. 1 eine graphische Darstellung, bei der die Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit einer Isopropanollösung des Reaktionsprodukts zwischen Zirkonium-tetra-n-butoxid und Kobalt-octoat, das nach der Herstellungsvorschrift des Beispiels 1 hergestellt worden ist, einerseits und dem Molverhältnis von Zirkonium zu Kobalt andererseits gezeigt ist, und

Fig. 2 veranschaulicht eine graphische Darstellung, die das ferne Infrarotspektrum einer Isopropanollösung des Reaktionsprodukts von Zirkonium-tetra-n-butoxid und Kobalt-octoat zeigt, das nach der Herstellungsvorschrift des Beispiels 2 hergestellt worden ist.

Der hier verwendete Ausdruck »filmbildendes Material« bezeichnet ein Material, das mittels einer oxidierenden Polymerisation oder einer Polymerisation durch Erwärmen getrocknet und gehärtet werden kann und dabei einen Film bildet. Ein zur Bildung einer primären oder sekundären Bindung (Koordinations- oder Chelatbindung) mit einer Zirkonium-alkoxy-Verbindung zur Erzeugung einer Vernetzung befähigtes Material ist besonders bevorzugt.

Harze mit Resten, wie Hydroxyl- oder Carboxylgruppen, die zur Umsetzung mit Zirkonium-alkoxy-Verbindungen befähigt sind und ungesättigte Bindungen aufweisen, die zur Polymerisierung mittels Oxidieren oder Erwärmen befähigt sind, sind besonders bevorzugt. Beispiele derartiger Harze sind Alkydharze, die durch Kunstharze, Maleinsäureanhydrid, Epoxyverbindungen, Phenolharze, Styrol oder Acrylverbindungen modifiziert sein können, ferner durch trocknende oder halbtrocknende Öle modifizierte Alkydharze, wie durch Leinöl oder dehydriertes Leinöl modifizierte Alkydharze, und weiterhin ungesättigte Fettsäureepoxyde, ungesättigte Polyester usw. Diese filmbildenden Materialien können in üblichen Lösungsmitteln oder in wäßrigen Medien verwendet werden. Wenn ein wäßriges Medium eingesetzt wird, werden die filmbildenden Materialien mit Hilfe eines geeigneten Emulgiermittels dispergiert oder durch Neutralisieren mit einem Amin oder mit Ammoniak gelöst. Die in wäßrigen Medien verwendeten bevorzugten filmbildenden Materialien sind wasserlösliche Harze mit ungesättigten Doppelbindungen, die durch Oxydationspolymerisation durchtrocknen und aushärten können, wie mit trocknenden Ölen oder halbtrocknenden Ölen modifizierte oder nicht modifizierte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren, mit trocknenden Ölen, halbtrocknenden Ölen oder deren Fettsäuren modifizierte Alkydharze, mit Acrylverbindungen, Phenol oder Styrol modifizierte Alkydharze, ungesättigte Fettsäure-epoxyester, mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren modifizierte Epoxyester oder mit 1,4-Polybutyrien modifizierte  $\alpha,\beta$ -unge-

sättigte Carbonsäuren oder deren teilweise mit Alkoholen veresterte Produkte.

Der hierin verwendete Ausdruck »Zirkonium-alkoxy-Verbindung« bezeichnet eine Verbindung der allgemeinen Formel



in der R einen Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, L einen chelatbildenden Liganden eines  $\alpha$ -Diketons, wie Acetylaceton oder Benzoylaceton, eines Carbonsäurerestes mit einer Carbonylgruppe oder Hydroxylgruppe, wie Acetessigsäure-methylester, Acetessigsäure-äthylester, Salicylsäureäthylester oder Milchsäure-äthylester, bedeutet,  $m$  eine Zahl von 1 bis 4 ist und  $n$  den Wert 0 oder 1 bis 3 hat, wobei die Summe von  $m+n=4$  ist.

Beispiele von Zirkonium-alkoxy-Verbindungen sind Zirkonium-tetra-isopropoxid, Zirkonium-tetra-n-butoxid, Zirkonium-tetraoctoxid, Bis-(acetyl-acetonato)-zirkonium-di-n-butoxid, Bis-(acetyl-acetonato)-zirkonium-dioctoxid, Bis-(methyl-acetoacetat)-zirkonium-diisopropoxid und Bis-(äthyl-lactat)-zirkonium-di-n-butoxid.

Außerdem kann man die gleichen Ergebnisse bei der Verwendung einer Zirkonium-Verbindung erhalten, bei der einer oder mehrere der Reste R in der vorstehend beschriebenen Formel Kohlenwasserstoffreste sind, wie Alkenyl-, Allyl-, Cycloalkyl-Reste od. dgl.

Wenn das filmbildende Material in einem wäßrigen System gelöst oder dispergiert wird, sind Zirkonium-alkoxy-chelat-Verbindungen, bei denen  $n$  der allgemeinen Formel den Wert 2 oder 3 hat, z. B. die Verbindung

Dibutoxy-zirkonium-bis-(acetyl-acetonat),  
Dibutoxy-zirkonium-bis-(methyl-acetoacetat),  
Dipropoxy-zirkonium-bis-(äthyl-acetoacetat),

besonders zweckmäßig.

Das gemäß vorliegender Erfindung verwendbare Kobalt-carboxylat umfaßt beispielsweise Kobalt-naphthenat, Kobalt-octoat oder Kobalt-oleat.

Bei der Herstellung des Komplexes aus der Umsetzung zwischen einer Zirkonium-alkoxy-Verbindung und Kobalt-carboxylat werden die beiden Verbindungen miteinander umgesetzt entweder in Gegenwart oder in Abwesenheit eines gegenüber beiden Verbindungen inerten organischen Lösungsmittels, wie Lackbenzin, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Alkoholen, Äthylenglykolmonoäther u. dgl., bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen. Wie es deutlich aus den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ersichtlich ist, beträgt das Molverhältnis der Zirkonium-Verbindung zur Kobalt-Verbindung im Reaktionssystem vorzugsweise 1:2, bezogen auf Zirkonium:Kobalt. Da es möglich ist, das Molverhältnis bei der Reaktion je nach dem Gehalt des erforderlichen Komplexes beliebig zu variieren, ist das Verhältnis nicht besonders begrenzt. Ein derart erhaltener Komplex, bei dem das Verhältnis von Zirkonium:Kobalt gleich 1:2 ist, weist eine Farbe von Purpurrot bis Blauviolett auf und ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Das Trockenmittel vorliegender Erfindung ist ein Mittel mit einem Gehalt an einem aus der Umsetzung einer Zirkonium-alkoxy-Verbindung und einem Kobalt-carboxylat erhaltenem Komplex als aktive Trockenverbindung, bei der das Molverhältnis von Zirkonium:Kobalt gleich 1:2 ist. Wenn der vorgenannte Komplex in

einer Menge von 0,001 bis 1 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf den Metallgehalt Zirkonium + Kobalt, in bezug auf das filmbildende Material zugegeben wird, trocknet und härtet das Material rasch, und es werden ausgezeichnete Filmeigenschaften erhalten. In diesem Falle können zusammen mit dem Komplex auch andere Metallseifen, wie Calcium-, Magnesium- und Eisenseifen, Amine und Peroxide, mitverwendet werden.

Es ist zweckmäßig, den vorgenannten Komplex vorher zu bilden und dem filmbildenden Material dann zuzusetzen, weil dann ein stabileres Ergebnis erwartet werden kann. Man kann jedoch auch jede der einzelnen den Komplex bildenden Verbindungen dem filmbildenden Material zusetzen, um den Komplex in situ zu bilden, vorausgesetzt, daß jeder Bestandteil dem filmbildenden Material in stabiler Form zugesetzt und in einem Komplex in diesem System umgewandelt werden kann. Um in diesem Falle eine Gelbildung des Systems wegen der Zirkonium-Verbindung zu verhindern, können Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol oder Butanol, oder Äthylenglykolmonoäther oder Alkylester von Milchsäure, wie Milchsäure-äthylester, zugesetzt werden.

Obwohl die Funktionsweise und der Mechanismus des Komplexes nach vorliegender Erfindung nicht vollständig klar ist, wird angenommen, daß Kobalt-carboxylat mit einer Zirkonium-Verbindung, die Alkoxyreste enthält, koordiniert, wobei eine Änderung hinsichtlich der Elektronenkonfiguration bei beiden Verbindungen geschaffen wird, wodurch die katalytische Wirksamkeit des Komplexes gesteigert wird, und zwar aus einer vergleichweisen Untersuchung der Interpretation von A. C. Zettelmeyer, daß die katalytische Wirkung der Manganseife durch die Koordination von Aminen um die Seife herum infolge einer Änderung der Elektronenkonfiguration in bemerkenswerter Weise gesteigert wird (vgl. »Industrial and Engineering Chemistry«, 46 [1954], Seite 2220). Was auch immer der Grund sein mag, wird gemäß vorliegender Erfindung ein filmbildendes Mittel geschaffen, das nicht schlechter hinsichtlich der Leistungsfähigkeit eines Mittels mit einem Gehalt an einer Bleiverbindung ist, jedoch ohne Verwendung der gefährlichen Verbindung, die zu einer Umweltverschmutzung und zu Gesundheitsschäden führt. Aus diesem Grunde weisen die erfindungsgemäßen Trockenmittel eine hohe Möglichkeit für industrielle Zwecke auf.

Die Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

In allen Beispielen beziehen sich Prozent- und Teilangaben auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

Zirkonium-tetra-n-butoxid und Kobalt-octoat werden jeweils in einer Konzentration von 0,055 Mol/100 ml in wasserfreiem gereinigtem Isopropanol gelöst. Die erhaltenen beiden Lösungen werden miteinander vermischt, und zwar in den folgenden Molverhältnissen von Zirkonium:Kobalt: 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 und 9:1. Die jeweils erhaltenen Gemische werden 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt und dann zum Abkühlen stehengelassen. Dann werden die elektrischen Leitfähigkeiten der derart erhaltenen Lösungen gemessen. Die Ergebnisse sind in der Fig. 1 aufgezeigt.

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit einen Knickpunkt in der Gegend des Verhältnisses von Zirkonium:Kobalt von 3,35:6,55 (annähernd 1:2) hat. Der Widerstand an diesem

Punkt beträgt bei einer Temperatur von 20°C 1,10  $\mu\Omega/\text{cm}$ . Somit wird gemäß der Jobs-Methode einer kontinuierlichen Variation bestätigt, daß die beiden Reaktionsteilnehmer einen Komplex von Zirkonium und Kobalt im Molverhältnis von 1:2 bilden.

#### Beispiel 2

Zirkonium-tetra-n-butoxid und Kobalt-octoat werden jeweils in einer Konzentration von 0,055 Mol/100 ml in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 in wasserfreiem gereinigten Isopropanol gelöst. Die erhaltenen beiden Lösungen werden miteinander vermischt, und zwar in einem Molverhältnis von Zirkonium:Kobalt von 1:2. Das erhaltene Gemisch wird 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Dann wird die elektrische Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches bestimmt, und man findet einen Wert von 1,15  $\mu\Omega/\text{cm}$ , was die Bildung eines Komplexes von Zirkonium und Kobalt im Molverhältnis von 1:2 anzeigt. Die erhaltene Isopropanollösung mit dem Komplex von Zirkonium-tetra-n-butoxid und Kobalt-octoat wird unter vermindertem Druck eingedampft. Man erhält einen purpurroten wachartigen Feststoff.

Dieser Feststoff ist löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Lackbenzin, Äthanol und Isopropanol.

Die Kurve des fernen Infrarotspektrums der Lösung des festen Produkts in Isopropanol ist in Fig. 2 aufgezeichnet.

#### Vergleichsbeispiel 1

Entsprechend dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Zirkonyl-octoat und Kobalt-octoat miteinander umgesetzt. Dann wird die elektrische Leitfähigkeit des erhaltenen Reaktionsgemisches gemessen. Es ist kein Knickpunkt festzustellen, der die Bildung eines Komplexes anzeigt.

#### Beispiel 3

Di-n-butoxy-zirkonium-bis-(acetyl-acetonato) und Kobalt-naphthenat werden jeweils in einer Konzentration von 0,055 Mol/100 ml in wasserfreiem gereinigten Isopropanol gelöst. Die erhaltenen Lösungen werden miteinander vermischt, und zwar daß das Molverhältnis von Zirkonium und Kobalt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben vorliegt. Das erhaltene Gemisch wird 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt und dann abkühlen gelassen.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der derart erhaltenen Lösung zeigt einen Knickpunkt im Bereich eines Zirkonium:Kobalt-Verhältnisses von 3,40:6,60 (annähernd 1:2) an. Der Widerstand bei diesem Knickpunkt beträgt bei einer Temperatur von 20°C 1,25  $\mu\Omega/\text{cm}$ . Das Ergebnis der Jobs-Methode einer kontinuierlichen Variation zeigt an, daß das Zirkonium-Kobalt-Reaktionssystem einen Komplex von Zirkonium:Kobalt im Molverhältnis 1:2 gebildet hat.

#### Beispiel 4

Dibutoxyzirkonium-bis-(acetyl-acetonato) und Kobalt-naphthenat werden jeweils in einer Konzentration von 0,055 Mol/100 ml in der gleichen Weise wie in Beispiel 3 beschrieben in wasserfreiem gereinigten Isopropanol gelöst. Die erhaltenen beiden Lösungen werden miteinander in einem Zirkonium:Kobalt-Molverhältnis von 1:2 miteinander vermischt. Das erhaltene Gemisch wird 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt und dann abkühlen gelassen.

Die elektrische Leitfähigkeit des derart erhaltenen Reaktionsgemisches wird gemessen. Man findet einen

Wert von 1,23  $\mu\Omega/\text{cm}$ . Die Isopropanollösung, die den Komplex von Dibutoxyzirkonium-bis-(acetyl-acetonato) und Kobalt-naphthenat enthält, wird unter vermindertem Druck von 10 Torr zum Entfernen des Isopropanols behandelt. Man erhält einen purpurroten wachartigen Feststoff. Dieses Produkt, das ähnlich dem des Beispiels 2 ist, ist in Benzol, Toluol, Xylol, Lackbenzin und Isopropanol löslich.

#### Vergleichsbeispiel 2

Nach dem in Beispiel 3 beschriebenen Verfahren werden Zirkonium-octoat und Kobalt-naphthenat miteinander umgesetzt. Die elektrische Leitfähigkeit des erhaltenen Reaktionsgemisches wird bestimmt. Das Ergebnis läßt keinen Knickpunkt in der Kurve erkennen, was auf keinerlei Komplexbildung hindeutet.

#### Beispiel 5

Dibutoxy-bis-(methyl-aceto-acetat)-zirkonium und Kobalt-naphthenat werden jeweils in einer Konzentration von 0,055 Mol/100 ml in wasserfreiem und gereinigten Isopropanol gelöst. Die erhaltenen beiden Lösungen werden miteinander vermischt, und zwar in einem Molverhältnis von Zirkonium:Kobalt von 1:2. Das erhaltene Gemisch wird 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt und dann abkühlen gelassen.

Anschließend wird der Komplex von Dibutoxy-bis-(methyl-acetoacetat)-zirkonium und Kobalt-naphthenat nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 4 erhalten.

#### Beispiel 6

Dibutoxy-zirkonium-bis-(acetyl-acetonat) und Kobalt-naphthenat werden jeweils in einer Konzentration von 0,055 Mol/100 ml wasserfreiem gereinigten Toluol gelöst. Die beiden Lösungen werden miteinander in einem Molverhältnis von Zirkonium:Kobalt von 1:2 miteinander vermischt. Das Reaktionsgemisch wird 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Bildung eines Komplexes von Dibutoxy-zirkonium-bis-(acetylacetonat) und Kobalt-naphthenat in einem Molverhältnis von Zirkonium:Kobalt von annähernd 1:2 festgestellt. Dieser Komplex ist mit dem nach dem Beispiel 4 hergestellten identisch.

#### Beispiel 7

Zirkonium-tetra-n-butoxid und Kobalt-octoat werden jeweils in einer Konzentration von 0,055 Mol/100 ml in wasserfreiem Äthanol gelöst. Die beiden Lösungen werden in einem Molverhältnis von Zirkonium:Kobalt von 1:2 miteinander vermischt. Das Reaktionsgemisch wird 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Bildung eines Komplexes von Zirkonium-tetra-n-butoxid und Kobalt-octoat in einem Verhältnis von Zirkonium:Kobalt von etwa 1:2 festgestellt. Dieser Komplex ist mit dem nach Beispiel 2 hergestellten identisch.

#### Beispiel 8

Dibutoxy-zirkonium-bis-(acetyl-acetonat) und Kobalt-octoat werden in einer Konzentration von jeweils 0,055 Mol/100 ml in wasserfreiem gereinigten Toluol gelöst. Die beiden Lösungen werden miteinander in einem Molverhältnis von Zirkonium:Kobalt von 1:2 gemischt. Dann wird das Gemisch 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird bestätigt, daß sich ein Komplex von Dibutoxy-zirkonium-bis-(acetyl-acetonat) und Kobalt-octoat mit einem Molverhältnis

nis von Zikonium-Kobalt von etwa 1 : 2 gebildet hat, der gleich dem nach Beispiel 4 erhaltenen Komplex ist.

### Beispiel 9 und 10

Bei jedem der Beispiele 9 und 10 werden die nach den Beispielen 2 und 4 erhaltenen Komplexe in den in der Tabelle 1 angegebenen Mengen zu Sojabohnenöl p. a. mit einer Jodzahl von 123 und einer Oxidationszahl von 0,28 gegeben. Man erhält homogene Lösungen. Die erhaltenen Gemische werden mittels eines Rakels auf eine Glasplatte in einer Dicke von 0,075 mm aufgetragen. Die Zeiten des Nichtklebrigtrocknens der beschichteten Glasplatten werden im Freien bei einer Temperatur von 25°C und einer relativen Feuchtigkeit von 70% bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

Als Vergleichsbeispiele werden filmbildende Mittel unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß bekannte Trockenmittel, wie sie in der Tabelle 1 angegeben sind, anstelle der erfindungsgemäßen Komplexe eingesetzt werden. Die Untersuchungsergebnisse dieser Vergleichsbeispiele sind ebenfalls in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Trockenmittel		Trocknungszeit (Minuten)
	Typ	Menge (%, als Metall)	
Beispiel 9	Komplex gemäß Beispiel 2	0,23	210
Beispiel 10	Komplex gemäß Beispiel 4	0,23	220
Vergleichsbeispiel 3	Pb-octoat	0,25	340
Vergleichsbeispiel 4	Co-octoat	0,05	310
Vergleichsbeispiel 5	Pb-octoat	0,25	310
Vergleichsbeispiel 6	Zr-octoat	0,10	300
	Co-octoat	0,25	300
	Zr-octoat	0,10	300
	Mn-octoat	0,25	300
	Phenanthrolin	0,10	300

Aus dieser Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die filmbildenden Mittel mit einem Gehalt an den

Komplexen vorliegender Erfindung bessere Trocknungseigenschaften aufweisen.

### Beispiel 11 und 12

Die nach den Beispielen 2 und 4 erhaltenen Komplexe werden jeweils zu einer 50prozentigen Lösung von mit mittelschwerem Öl vom Typ Alkydharz (Ölgehalt 55%) modifiziertem Sojabohnenöl in Lackbenzin in den in der Tabelle 2 angegebenen Mengen gegeben. Die erhaltenen filmbildenden Mittel werden in der gleichen Weise wie in den Beispielen 9 und 10 auf eine Glasplatte aufgetragen. Diese Überzüge werden hinsichtlich ihrer Trocknungseigenschaft, ihrer Filmhärte und ihrer Lösungsmittelbeständigkeit (Rückstand von Toluol) untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

Als Vergleichsbeispiele werden filmbildende Mittel hergestellt und unter Anwendung der gleichen zuvor beschriebenen Verfahren untersucht, jedoch mit der Ausnahme, daß — wie in der Tabelle 2 angegeben — bekannte Trockenmittel anstelle der erfindungsgemäßen Komplexe eingesetzt werden. Die Untersuchungsergebnisse dieser Vergleichsbeispiele sind ebenfalls in der Tabelle 2 angegeben.

In der Tabelle 2 bedeutet der Ausdruck »Innentrocknung« die zur vollständigen Aushärtung des Filmüberzugs erforderliche Zeit. Die Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die gleichen wie in den vorstehenden Beispielen 9 und 10. Die Härte wird bei einer Temperatur von 18°C und einer relativen Feuchtigkeit von 70% mittels eines »Sward Rocker« bestimmt. Die Lösungsmittelbeständigkeit wird wie folgt bestimmt: Der gebildete Film wird zwei Stunden in Toluol getaucht, dann herausgenommen und bei einer Temperatur von 125°C getrocknet. Danach wird der Rückstand an Toluol in dem getrockneten Film nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Rückstand} = \frac{W_1}{W_2} \cdot 100,$$

wobei  $W_1$  das Gewicht des getrockneten Films und  $W_2$  das Gewicht des Films vor dem Eintauchen in Toluol ist. Der derart erhaltene Rückstand wird als Lösungsmittelbeständigkeit bezeichnet.

Tabelle 2

	Trockenmittel		Trocknungseigenschaft (Minuten)			Härte			Lösungsmittelbeständigkeit	
	Typ	Menge (%, als Metall)	Nichtklebrig-trocknung	Härtung	Innentrocknung	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 3 Tagen	nach 1 Tag	nach 2 Tagen
Beispiel 11	Komplex gemäß Beispiel 2	0,36	70	120	150	28	35	39	98,5	90,1
Beispiel 12	Komplex gemäß Beispiel 4	0,36	80	130	170	26	34	37	87,3	89,8
Beispiel 7	Pb-naphthenat	0,3	120	240	320	19	22	31	80,2	87,4
	Co-naphthenat	0,06								
Vergleichsbeispiel 8	Co-octoat	0,1	120	260	340	17	20	29	79,3	84,5
	Zr-octoat	0,3								

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, liefern die filmbildenden Harzmittel mit einem Gehalt an dem Komplex vorliegender Erfindung sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Oberflächentrocknungseigenschaft und der Innentrocknungseigenschaft. Weiterhin weisen sie eine bessere Härte und Lösungsmittelbeständigkeit als diejenigen auf, die nach einem früheren Verfahren erhalten worden sind. Der Grund für die ausgezeichneten Ergebnisse besteht darin, daß der Komplex nach vorliegender Erfindung nicht nur als Trockenmittel, sondern auch als Vernetzungsmittel wirkt.

### Beispiel 13

Zu einem Grundgemisch, bestehend aus 550 Teilen eines mit Tallöl modifizierten Alkydharzes (Ölgehalt 60%), 10 Teilen Calciumcarbonat, 20 Teilen Titanweiß, 5 Teilen Zinkweiß und 10 Teilen Lackbenzin, wird der nach Beispiel 2 hergestellte Komplex mit einem Molverhältnis von Kobalt:Zirkonium von 2 : 1 in einer Menge von 0,35%, berechnet auf den Metallgehalt gegeben, um einen fetten Kunstharzöllack zu erzeugen.

Der Kunstharzöllack wird auf eine Glasplatte in der gleichen, wie in den Beispielen 10 und 11 beschriebenen

Weise aufgetragen. Der erhaltene Film wird dem gleichen Trocknungstest unterworfen, wie er in den Beispielen 11 und 12 beschrieben ist. Der nach vorstehend angegebener Weise hergestellte Kunstharzöllack wird auf eine Glasplatte in einer Dicke von etwa 50  $\mu$  aufgesprüht. Der erhaltene Überzug wird hinsichtlich der Bleistifthärte und des Erichsen-Werts bei einer Temperatur von 20°C und einer relativen Feuchtigkeit von 70% untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angegeben.

Zu Vergleichszwecken wird aus dem gleichen vorgenannten Mittel ein anderer fetter Kunstharzöllack hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß ein Gemisch von Kobalt-octoat und Blei-octoat, das bisher als das beste Härtungsmittel angesehen worden ist, in einer Menge von 0,42%, bezogen auf das Metall, und in einem Verhältnis zugegeben wird, daß das Molverhältnis von Kobalt:Blei 1 : 6 beträgt. Dieses Gemisch wird anstelle des nach dem Beispiel 2 hergestellten Komplexes eingesetzt. Mit dem Vergleichskunststoffharz werden die gleichen Untersuchungen, wie sie vorstehend angegeben sind, durchgeführt. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3

	Trocknungseigenschaft (Minuten)		Bleistifthärte		Erichsen-Wert nach 2 Tagen
	Nichtklebrig- trocknung	Innen- trocknung	nach 2 Tagen	nach 10 Tagen	
Beispiel 13	270	380	2 B—B	F—H	5,5
Vergleichsbeispiel 9	410	600	3 B	HB—F	5,5

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß das erfindungsgemäße Mittel dem Mittel mit einem Gehalt an dem Blei-Kobalt-System als Trockenmittel überlegen ist.

### Beispiel 14

Ein filmbildendes Mittel, bestehend aus 100 Teilen eines Epoxyacrylats, 40 Teilen Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester, 2,5 Teilen Cumolhydroperoxid und einem Komplex in der in Tabelle 4 angegebenen Menge, wobei der Komplex nach Beispiel 2 hergestellt worden ist, wird auf eine Glasplatte in einer Dichte von 0,1 mm aufgetragen. Die beschichtete Platte wird bei einer Temperatur von 100°C behandelt. Bei diesem Mittel wird die Epoxyacrylat-Komponente durch Umsetzen von 380 Teilen eines Epoxyharzes vom Bisphenol-Typ mit einem Epoxyäquivalent von 192 mit 172 Teilen Methacrylsäure, 0,2 Teilen Triäthylamin und 0,4 Teilen

Hydrochinon hergestellt. Es wird die Nichtklebrigzeit des wärmebehandelten Films bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Zu Vergleichszwecken werden andere filmbildende Mittel hergestellt und in der gleichen Weise wie zuvor beschrieben untersucht, jedoch mit der Ausnahme, daß bekannte Trockenmittel, wie sie in der Tabelle 4 angegeben sind, anstelle des erfindungsgemäßen Komplexes verwendet werden. Die Ergebnisse dieser Vergleichsbeispiele sind ebenfalls in der Tabelle 4 angegeben.

In der Tabelle 4 bezeichnet die Härte die Bleistifthärte. Diese Bleistifthärte wird bestimmt, nachdem der beschichtete Film, der einem Nichtklebrig-trocknen unterworfen worden ist, weitere 30 Minuten auf einer Temperatur von 100°C gehalten und danach eine Stunde bei einer Temperatur von 20°C und einer relativen Feuchtigkeit von 70% belassen worden ist.

Tabelle 4

	Trockenmittel		Nichtklebrig- trocknung	Bleistifthärte
	Typ	Menge (%, als Metall)		
Beispiel 14	Komplex gemäß Beispiel 2	0,36	25	H—2 H
Vergleichsbeispiel 10	Co-naphthenat	0,4	120	B—HB
Vergleichsbeispiel 11	Co-naphthenat	0,06	100	F—HB
	Pb-naphthenat	0,3		
Kontrollbeispiel	—	—	> 720	—

Die in der Tabelle 4 angegebenen Ergebnisse zeigen deutlich, daß mit dem Mittel vorliegender Erfindung eine raschere Aushärtung und eine schärfere Entwicklung der Härtung als nach dem bekannten Verfahren erzielt wird.

#### Beispiel 15

Eine geringe Menge Hydrochinon wird zu einem Gemisch von 2,2 Mol Propylenglykol, 1 Mol Maleinsäureanhydrid und 1 Mol Phthalsäureanhydrid gegeben. Aus diesem Gemisch wird ein Polyesterharz hergestellt. Zu 100 Teilen dieses Polyesterharzes werden 30 Teile Styrol gegeben. Zu diesem Gemisch werden 2% Methyläthylketon und der Komplex aus dem Beispiel 4 in der in Tabelle 5 angegebenen Menge gegeben. Das so erhaltene Gemisch bildet eine homogene Lösung.

Die erhaltene Lösung wird auf eine Glasplatte in einer Dicke von 0,1 mm aufgetragen. Dann wird die Nichtklebrigrockenzeit des beschichteten Films bei einer Temperatur von 25°C und einer relativen Feuchtigkeit von 71% bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Zu Vergleichszwecken werden andere filmbildende Mittel hergestellt und in der gleichen Weise wie zuvor beschrieben untersucht, jedoch mit der Ausnahme, daß bekannte Trockenmittel, wie in der Tabelle 5 angegeben, anstelle des erfindungsgemäßen Komplexes verwendet werden. Die Ergebnisse dieser Vergleichsbeispiele sind ebenfalls in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

	Trockenmittel		Nicht-klebrig-trocknung (Minuten)
	Typ	Menge (%, als Metall)	
Beispiel 15	Komplex gemäß Beispiel 4	0,45	25
Vergleichsbeispiel 12	Co-naphthenat	0,45	60
Vergleichsbeispiel 13	Co-naphthenat Zr-octoat	0,15 0,30	440

Aus der Tabelle 5 ist ersichtlich, daß das Mittel vorliegender Erfindung hinsichtlich der Nichtklebrigrockeneigenschaft den bekannten Mitteln überlegen ist.

#### Beispiel 16

0,211 g Zirkonium-n-butoxid und 0,405 g Kobalt-octoat werden getrennt zu 50 g des in Beispiel 9

verwendeten Sojabohnenöls p. a. gegeben. Zu dem erhaltenen Gemisch werden 15 g Toluol zugegeben, und das erhaltene filmbildende Mittel wird 60 Minuten erhitzt. Der in dem filmbildenden Mittel gebildete Komplex beträgt 0,23%, bezogen auf die Metalle, und weist ein Molverhältnis von Zirkonium:Kobalt von 1 : 2 auf. Das filmbildende Mittel wird hinsichtlich der Nichtklebrigrockeneigenschaft unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 9 beschrieben untersucht. Die Nichtklebrigrockenzeit beträgt 210 Minuten. Das Ergebnis ist das gleiche, wie es in Beispiel 9 erhalten worden ist, was anzeigt, daß sogar dann, wenn der Komplex in einem filmbildenden Mittel gebildet worden ist, praktisch gleiche Ergebnisse erhalten werden können.

#### Beispiel 17

20 Teile Xylol werden zu einem Gemisch von 252 Teilen Sojabohnenfettsäure, 155 Teilen Phthalsäureanhydrid, 1 Teil Maleinsäureanhydrid, 15 Teilen Äthylenglykol und 97 Teilen Pentaerythrit gegeben. Das erhaltene Gemisch wird 5 Stunden auf 230°C in üblicher Weise erhitzt, um ein Alkydharz zu erhalten. Das Harz hat einen Ölgehalt von 53,5% und eine Jodzahl von 70. 110 Teile Äthylenglykolmonobutyläther werden dem Harz zugesetzt, um einen Gehalt an nichtflüchtigen Anteilen von 80% zu erhalten. 100 Teile des erhaltenen Harzes werden mit 60 Teilen Triäthylamin neutralisiert. Zu diesem Harz werden 94 Teile Wasser zur Herstellung eines wasserlöslichen Harzes mit einem Gehalt von 40% nichtflüchtigen Anteilen zugegeben.

Die nach den Beispielen 4 und 5 erhaltenen Komplexe werden zu dem wasserlöslichen Harz in einer Menge von jeweils 0,25 Teilen, bezogen auf die Metalle, und auf 100 Teile des Feststoffgehalts des Harzes, gegeben und gleichmäßig darin gelöst. Die erhaltenen Mittel werden auf eine Glasplatte und eine Flußstahlplatte in einer Dicke von 0,1 mm mittels eines Rakels aufgebracht. Diese Überzüge werden hinsichtlich ihrer Trocknungseigenschaften, ihrer Filmhärte; ihrer Bördelung, ihrer Beständigkeit hinsichtlich flüchtiger Öle, Wasser und der Salzbesprühung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammen mit den gleichen Untersuchungsergebnissen von Mitteln aufgeführt, bei denen 0,06 Teile Kobalt-naphthenat und 0,3 Teile Blei-naphthenat, jeweils bezogen auf das Metall, zu 100 Teilen, bezogen auf den Feststoffgehalt des Harzes, zu dem gleichen wasserlöslichen Harz anstelle des Komplexes vorliegender Erfindung gegeben worden sind.

Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich ist, trocknen die Mittel mit dem erfindungsgemäßen Komplex rascher und zeigen bessere Filmeigenschaften als die Mittel mit den bekannten Trocknern.

Tabelle 6

	Trockenmittel		Komplex gemäß		Bemerkung
	Cobalt-naphthenat Blei-naphthenat		Beispiel 4	Beispiel 5	
1. Trocknungszeit					
Nichtklebrigrocknung	3 Std.		2,5 Std.	3 Std.	JIS-K-5400 5,10a
Halbhärtung	8 Std.		5 Std.	6 Std.	JIS-K-5400 5,10b
Härtung	16 Std.		9 Std.	12 Std.	JIS-K-5400 5,10c

Fortsetzung

	Trockenmittel Cobalt-naphthenat Blei-naphthenat	Komplex gemäß Beispiel 4	Komplex gemäß Beispiel 5	Bemerkung
2. Bleistifthärte nach				
1 Tag	nicht bestimmt	5 B	nicht bestimmt	JIS-K-5400 6,14
3 Tagen	nicht bestimmt	3 B	5 B	
5 Tagen	6 B	2 B	4 B	
7 Tagen	5 B	2 B	3 B	
3. Bördeln (Ø 3 mm)	gut	gut	gut	JIS-K-5400 6,15
4. Härtung in flüchtigen Ölen (Nr. 2) (24stündiges Eintauchen)	teilweise blasenbildend	gut	gut	JIS-K-5400 7,7
5. Beständigkeit im 24stün- digen Salzsprühtest	teilweise blasenbildend keine Rostbildung	gut	gut	JIS-K-5400 7,8
6. Feuchtigkeits- beständigkeit	teilweise blasenbildend u. verminderter Glanz	gut	gut	JIS-K-5400 7,2

## Beispiel 18

22,1 Teile Saffloröl, 3,68 Teile Trimethylolpropan, 6,2 Teile Pentaerythrit, 15,33 Teile Phthalsäureanhydrid, 3,83 Teile Benzoesäure, 0,03 Teile Natriumcarbonat und 1,53 Teile Xylol werden in üblicher Weise miteinander umgesetzt, um ein Alkydharz mit einer Säurezahl von 20, einer Jodzahl von 63 und einem Ölgehalt von 45% herzustellen. Dann werden dem Harz 47,4 Teile Äthylenglykolmonobutyläther zugegeben, um ein Gemisch mit einem Gehalt von 50% an nichtflüchtigen Anteilen zu schaffen. Dann werden 5 Teile eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels auf Basis von Polyoxyäthylenphenyläther, bei dem etwa 14 Mol Äthylenoxid an Phenol angelagert sind, zu 100 Teilen Harz, bezogen auf den Feststoffgehalt, gegeben und vollständig darin dispergiert. Zu der erhaltenen Dispersion werden 25 Teile Wasser zur Herstellung eines wasserdispergierbaren Harzes mit einem Gehalt von 40% nichtflüchtiger Anteile gegeben.

Die nach den Beispielen 4 und 5 erhaltenen Komplexe

werden jeweils in einer Menge von 0,25 Teilen, bezogen auf die Metalle und auf 100 Feststoffgehalt des Harzes, zu dem wasserdispergierbaren Harz gegeben und gleichmäßig darin gelöst. Die erhaltenen Mittel werden auf eine Glasplatte und eine Flußstahlplatte in einer Dicke von 0,1 mm mittels eines Rakels aufgetragen. Diese Überzüge werden hinsichtlich ihrer Trocknungseigenschaft, ihrer Filmhärte, ihrer Bördelung, ihrer Beständigkeit gegen flüchtige Öle, Wasser und der Salzbesprühung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammen mit den gleichen Untersuchungsergebnissen eines Gemisches angegeben, bei dem 0,06 Teile Kobalt-naphthenat und 0,3 Blei-naphthenat, jeweils bezogen auf die Metalle, zu 100 Teilen, bezogen auf den Feststoffgehalt, des gleichen wasserdispergierbaren Harzes anstelle des erfindungsgemäßen Komplexes gegeben worden sind.

Es ist aus der Tabelle 7 ersichtlich, daß das filmbildende Harzmittel nach vorliegender Erfindung eine bessere Trocknungseigenschaft und bessere Filmeigenschaften aufweist, als die Mittel mit einem Gehalt an bekannten Trocknern.

Tabelle 7

	Trockenmittel Cobalt-naphthenat Blei-naphthenat	Komplex gemäß Beispiel 4	Komplex gemäß Beispiel 5	Bemerkung
1. Trocknungszeit				
Nichtklebrig-trocknung	2 Std.	1,5 Std.	2 Std.	JIS-K-5400 5,10a
Halbhärtung	6 Std.	4 Std.	5 Std.	JIS-K-5400 5,10b
Härtung	12 Std.	8 Std.	10 Std.	JIS-K-5400 5,10c
2. Bleistifthärte nach				
1 Tag	nicht bestimmt	3 B	nicht bestimmt	JIS-K-5400 6,14
3 Tagen	6 B	3 B	6 B	
5 Tagen	5 B	2 B	4 B	
7 Tagen	4 B	B	2 B	
3. Bördeln (Ø 3 mm)	gut	gut	gut	JIS-K-5400 6,15
4. Härtung in flüchtigen Ölen (Nr. 2) (24stündiges Eintauchen)	teilweise blasenbildend	gut	gut	JIS-K-5400 7,7
5. Beständigkeit im 24stün- digen Salzsprühtest	teilweise blasenbildend kein Rostbildung	gut	gut	JIS-K-5400 7,8
6. Feuchtigkeits- beständigkeit	teilweise blasenbildend u. verminderter Glanz	gut	gut	JIS-K-5400 7,2

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

609 539/436

FIG. 2

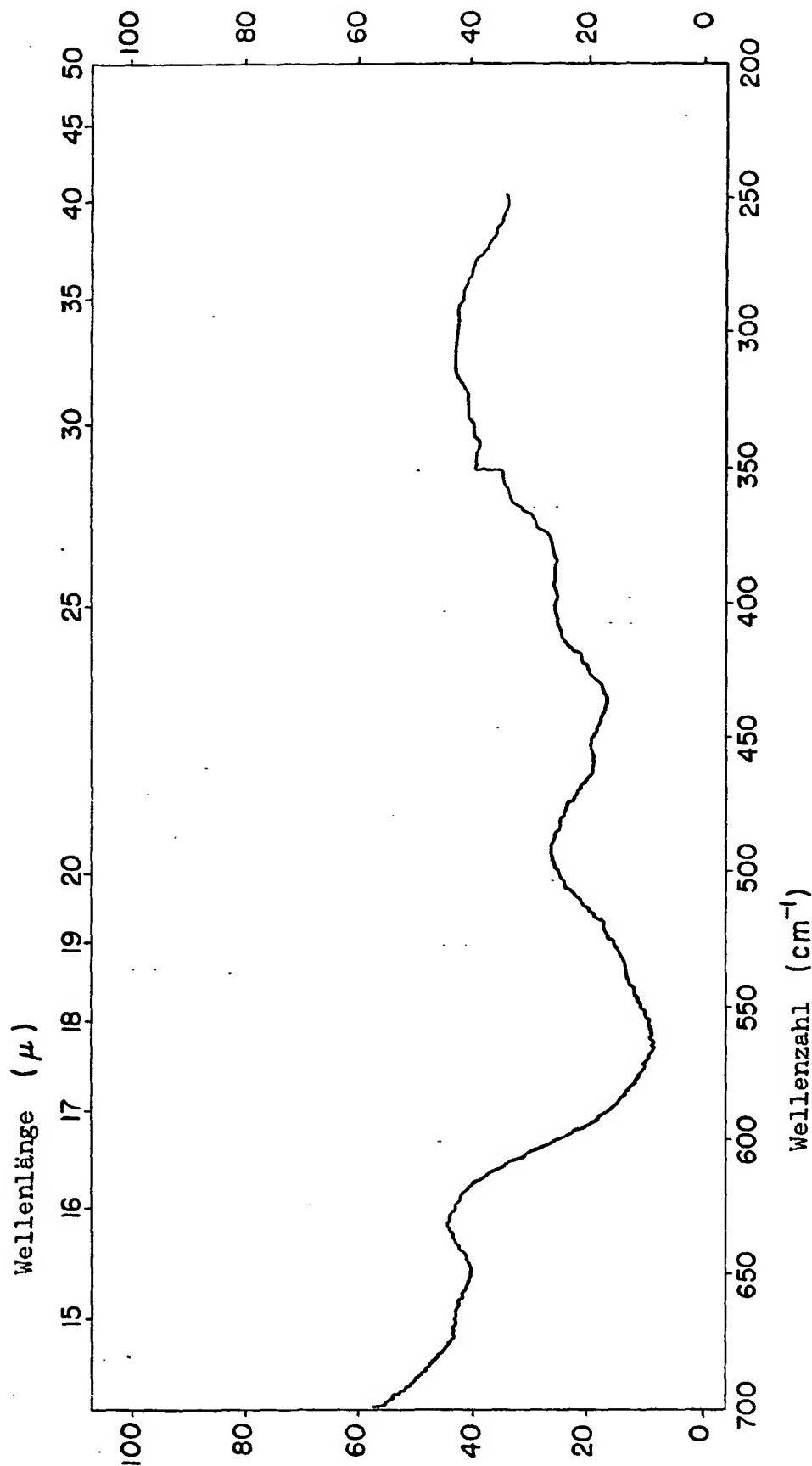


FIG. 1

